

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007988442

WPI Acc No: 1989-253554/ 198935

XRAM Acc No: C89-113046

XRPX Acc No: N89-193181

Toner for electrostatic latent image development - contg. nonlinear polyester, plant-based natural- and/or montan-based ester-wax, and sulphur-based antioxidant

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1185660	A	19890725	JP 8810300	A	19880119	198935 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8810300 A 19880119

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1185660	A		8		

Abstract (Basic): JP 1185660 A

Toner comprises nonlinear polyester (obtd. from monomer component of at least 3-valency polyvalent monomer), plant-based natural- and/or montan-based ester-wax and antioxidant (S-based cpd.). Antioxidant is e.g. dilaurylthiopropionate (m.pt. 39.5-42.0 deg.C) or 3,3'-thiodipropionate (134 deg.C). Content is 0.01-10 wt.% (0.1-5) to toner. Binder resin is polyester resin with softening pt. 100-150 deg.C and Tg 55-70 deg.C and acid value of up to 50. Colouring agent is carbon black, Rhodamin B, Phthalocyanine Blue, etc.

ADVANTAGE - Prod. gives good fixing ability and resistance to off-set and suitability to hot roller fixing. Prod. is free from fog, splashing of toner, etc., and is highly durable, giving sharp picture characteristics. Life of hot roller was improved. .

0/0

Title Terms: TONER; ELECTROSTATIC; LATENT; IMAGE; DEVELOP; CONTAIN;
NONLINEAR; POLYESTER; PLANT; BASED; NATURAL; MONTAN; BASED; ESTER; WAX;
SULPHUR; BASED; ANTIOXIDANT

Derwent Class: A89; E17; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E08; A08-A06; A12-L05C2; E10-C02F; E10-G02G;
G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0224 0231 1288 3182 2262 2266 2315 2580 2599 2667 2806
2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 143 146 247 314 329 44& 51& 541 546 575 583 584 604 608 609
658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 H5 H598 H599 H9 J0 J012 J014 J172 J272 J273 M225 M231 M271 M272 M280
M282 M283 M312 M313 M315 M321 M322 M323 M331 M332 M334 M342 M344
M381 M383 M391 M392 M393 M416 M620 M781 M903 M904 Q348 Q624
8935-C4901-U

Derwent Registry Numbers: 1039-U

Generic Compound Numbers: 8935-C4901-U

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-185660

⑪ Int.Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

3 3 1
3 6 5

庁内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑬ 公開 平成1年(1989)7月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 静電潜像現像用トナー

⑮ 特 願 昭63-10300

⑯ 出 願 昭63(1988)1月19日

⑰ 発 明 者	滝 沢	喜 夫	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	高 橋	次 朗	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 発 明 者	松 原	昭 年	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑰ 出 願 人	コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号			

明 細 書

1. 発明の名称

静電潜像現像用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 3価以上の多価単量体を含む単量体成分よりえられる非線状ポリエステルと、植物系天然ワックス及び/またはモンタン系エステルワックス並びに酸化防止剤を含有することを特徴とする静電潜像現像用トナー。

(2) 前記酸化防止剤が硫黄系化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の静電潜像現像用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像を現像するためのトナーに関するものである。

(発明の背景)

従来電子写真法としては、米国特許2,297,691号、同2,357,809号等に記載されている如く、感

光体表面上に静電潜像を形成し、該静電潜像を着色微粉末からなる乾式現像剤によってトナー像とし、次に、紙等の転写シートに前記トナー像を転写せしめた後、加熱や加圧等により永久定着せしめて複写画像を形成する。

最近、複写機は高速化や小型化が志向されており、この要請に応える定着工程として、熱効率が良く、コンパクトな機構を有し高速化が可能な加熱ローラ定着方式が好ましく用いられている。

しかしながら加熱ローラ定着方式においては、加熱ローラ面とトナー像面が接触するために、トナーが加熱ローラ表面に転写し次に送られてくる紙に転写して画像を汚すという所謂「オフセット現象」が発生する。

このようなオフセット現象特にホットオフセットを防止するために特公昭51-23354号においてはスチレン系の架橋樹脂をトナーの結着樹脂として用いることが提案されているが単にスチレン系の架橋樹脂として用いるのみでは定着温度が上昇し、通常の定着条件では未定着となり、未定着部分で

の低温オフセットによる汚れを生ずる。

上記したホットオフセット及び低温オフセット(定着性不全)に対処し特公昭59-11902号には、三次元網目構造を有するポリエステル樹脂をトナーの結着樹脂として用いることが提案されている。

また植物系天然ワックス、モンタン系エステルワックスがトナーの現像性、定着性に関する物性を整えるに有用であることが知られている。

しかしながら、本発明者等が詳細に検討を行なったところこのようなポリエステル樹脂を用いたトナーにおいては、前記オフセット現象を防止し定着性を向上せしめるという点ではいくらかは満足できるものの、高温高湿下での画像特性や加熱ローラ定着器の耐久性に支障を来すことが多いことが判明した。

更に前記した2種のワックスには遊離アルコール、脂肪酸がかなり含まれているため熱安定性が悪く分解し易い。例えば混練時及び粉砕、分級後の放電時での酸化、コロナ放電で生ずるオゾンによる分解によって末端官能基密度が増大する。し

ずることにある。

更に本発明の他の目的は加熱ローラ汚れや、裏面汚れを発生せず加熱ローラの寿命を著しく向上せしめることのできる静電潜像現像用トナーを提供することにある。

(発明を達成するための手段)

前記本発明の目的は、3個以上の多価単量体を含む単量体成分よりえられる非線状ポリエステルと、植物系天然ワックス及び/またはモンタン系エステルワックス並びに酸化防止剤を含有することと特徴とする静電潜像現像用トナーによって達成される。

尚本発明の願望として、前記酸化防止剤として硫黄系化合物を適用すれば好結果をうることができる。

(本発明の作用効果)

本発明のトナーの結着樹脂に用いられるポリエステル樹脂は3個以上の単量体を含有することによりポリエステル樹脂に三次元構造を与え加熱時の離型性を向上せしめて耐オフセット性を良好と

かもバインダ樹脂として多価単量体成分よりえられる非線状ポリエステルを用いた場合、前記傾向が著しい。

即ち高温高湿の環境において多数回の複写を行なっているとかぶりの増加、トナー飛散、べた黒画像に白地部分が交じるべた黒支障の発生等、画像の恒常性が失われる。また、加熱ローラ定着器の加熱ローラ表面上に次第にトナーが付着蓄積し定着ローラの短命を招き、また加熱ローラ上に蓄積されたトナーは転写紙の裏面に転移して裏面汚れを呼ぶ。

(発明の目的)

本発明は前記した問題に対処するものであり、本発明の目的は定着性、耐オフセット性が良好で加熱ローラ定着に適した静電潜像現像用トナーを提供することにある。

本発明の他の目的は高温高湿の環境において多数回の使用を行なってもかぶり、トナー飛散、べた黒の不均一性を発生せず、耐久性に優れ、鮮明な画像特性を与える静電潜像現像用トナーを提供

する。また、ポリエステル樹脂は低湿度においても熔融しやすく低湿度での紙への熔融浸透性が良好で低温オフセットを防止することができる。

しかしながら上記した3個以上の単量体を使用して三次元構造を付与せしめたポリエステル樹脂においては立体障害のため反応機会に恵まれず3個以上の単量体からの未反応の-COOH基、もしくは-OH基が多量に残在することになる。更に本発明に係るワックスに於ても-COOH基、-OH基の含有量が多い。

このような-COOH基もしくは-OH基の残存量の多いポリエステル樹脂を結着樹脂としたトナーは加熱熔融、混練等トナー製造工程中の酸化、あるいは複写機内において帯電器や転写器から発生してくるオゾンによるトナー表面部分の酸化等により、トナー中、あるいはトナー表面上の-COOH基もしくは-OH基の濃度がさらに増加、進行する。従ってこのようなトナーを用いて多数回の複写を行えばトナー表面への空気中の水分の吸着が次第に増大してくる。水分の吸着が過度になってきた場合、

特に高温高湿の条件下においてはトナー表面の電荷がリークしやすくなってトナーの帯電量が低下することによるかぶりの増加、トナー粒子とキャリア粒子の静電氣的付着力の低下によるトナー飛散、帯電量分布の拡大(低帯電量トナー粒子の増加)や、水分の吸着によるトナー粒子の流動性の低下により現像性が低下しべた黒画像に白地の非現像領域が発生してべた黒の均一性が損われてくる。

このような要因により、結局現像剤の耐久性が失われる。

また、加熱ローラ定着工程においては、トナー表面における酸化の進行に伴う-COOH基や-OH基の増大によりトナー粒子の加熱ローラ表面への接着性が増大しトナーの一部が加熱ローラ表面へ付着して蓄積しやすくなる。複写回数の増加に伴ないこの現象が過大になると加熱ローラの上ローラに蓄積されたトナーが下ローラへ転移して下ローラを汚染し定着時においてこの下ローラに付着蓄積しているトナーが転写紙の表面へ

転移して裏面汚れを誘う。

従って本発明のトナーは前記した問題を発生する主要因と考えられる酸化の進行を防止するという点に着目して検討した結果本発明に係るポリエステル樹脂を結着樹脂とするトナーに硫黄系酸化防止剤を含有せしめることで問題を解消できることを見出したものである。

すなわち本発明に用いられる硫黄系酸化防止剤は製造工程における混練工程において比較的酸化されやすいポリエステル樹脂の酸化の進行を防止すると共に複写機内において発生してくるオゾンによるトナー表面の酸化の進行を防止することができる。

このようなトナーを用いた場合、酸化の進行が防止されることからトナー表面への過度の水分の吸着が防止され、トナーの帯電量の低下やトナー表面の抵抗の低下が防止され長期間の使用によるかぶりの増大やトナー飛散を防止することができ、さらに帯電量分布を狭くできかつ、トナーの流動性を低下せしめることがないため、現像性も

安定で良好であり、均一なべた黒の画像を提供することができる。従って耐久性も向上する。

また、トナー表面における-COOH基もしくは-OH基の増加が防止され、その効果は加熱ローラへの接着性の増大阻止、加熱ローラへのトナー付着蓄積の防止、下ローラの汚れ回避、裏面汚れの防止と波及してゆく。

以上の効果の他に、本発明においては摩擦帯電性の良好な酸化防止剤を選択することにより従来のトナーよりも摩擦帯電性の安定したトナーを提供できるという効果も有する。

次に本発明に係る酸化防止剤として硫黄系化合物の具体例を挙げるが例示に限定されるものではない。尚融点(°C)を括弧内に併記した。

：例示化合物：

S 1 . ジラウリルチオジプロピオネート
(39.5~42.0°)

S 2 . ジミリスチルチオジプロピオネート
(49~54°)

S 3 . ラウリルステアリルチオジプロピオネート

(55~59°)

S 4 . ジステアリルチオジプロピオネート
(63.5~68.5°)

S 5 . ジステアリル-β,β'-チオジブチレート
(41~45°)

S 6 . 3,3'-チオジプロピオン酸 (134°)

S 7 . ペンタエリクトールテトラ(β-ラウリルチオプロピオン酸エステル) (45~46°)

特にトナーの耐ブロッキング性、流動性を良好に保つ上で融点が20℃以上であることが好ましく、またトナーの定着性を保つために融点が230℃以下であることが好ましい。

またトナーに対する含有量は0.01~10重量%、特に0.1~5重量%であることが好ましく、0.01重量%未満においては酸化防止剤効果が小さく、また10重量%をこえるとトナーのオフセット性が悪くなり定着ローラを汚染して定着ローラの耐久性を損うことがある。

本発明において用いられる結着樹脂としてはポリエステル樹脂であることが好ましく2個以上の

多価アルコール単量体と2価以上の多価カルボン酸単量体との縮重合によって得られる。3価以上の単量体を用いて非線状化した非線状化ポリエステル樹脂であることが、耐オフセット性の点で好ましい。

ジオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオールなどのジオール類、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等のビスフェノール類、ポリオキシプロピレン(2.2)・2,2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)・2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)・2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキ

ールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、その他を挙げることができる。

また三価以上のポリカルボン酸単量体の例としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシシロ-2-メチル-2-メチレンカルボキシシロプロパン、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、ピロメリット酸、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントテトラカルボン酸、1,2,5,6-ヘキサントテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、及びこれらの酸無水物、若しくは低級アルキルエステル、その他を挙げることができる。

以上のような三価以上の多価単量体による成分は、重合体における構造単位としてのアルコール成分または酸成分の各々における0.1~80モル%

シフェニル)プロパンなどのエーテル化ビスフェノール類、その他の2価のアルコール単量体を挙げることができる。

またジカルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、琥珀酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコニン酸、グルタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びその酸無水物もしくはエステル類等の誘導体を挙げることができる。

非線状化のためには、以上のような二価の単量体成分の他に、三価以上の多価単量体成分を用いればよい。斯かる多価単量体である三価以上のポリオール単量体の例としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントテトラール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、蔗糖、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロ

好ましくは5~50モル%の割合で含有されるのが望ましい。過小の場合、耐久性が劣り、過大の場合、定着性が悪くなる。

上記した単量体成分のうち、ベンゼントリカルボン酸を用いることが定着性、耐オフセット性、摩擦帯電性等の効果が優れている点で好ましい。またジオール成分としてエーテル化フェノール類を用いることが耐オフセット性、摩擦帯電性現象の耐久性に優れている点で好ましい。

本発明のポリエステル樹脂の軟化点は100~150℃であることが好ましく100℃未満だと耐オフセット性が悪く150℃以上だと定着性が不良となる。

また、本発明のポリエステル樹脂のガラス転移点は55~70℃であることが好ましく55℃未満だと耐ブロッキング性が悪くなり70℃をこえると定着性が不良となる。

また、本発明のポリエステル樹脂の酸価は50以下であることが好ましく50をこえるとかぶり、トナー飛散、定着ローラ汚れが激しくなることがある。

本発明のポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸成分とポリオール成分とを不活性ガス雰囲気にて100～250℃の温度範囲で縮重合反応することにより製造することができ、反応促進のためにジブチル錫オキサイド、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化銅等の触媒を使用してもよい。

次に本発明に係る植物系天然ワックス及びモンタン系エステルワックスの具体例を挙げる。

(1)植物系天然ワックス

1.1 植物系ワックス

商 品 名	品種・組成・特徴・用途	会社名/区分
カルナバワックス	1号, 2号, 3号	株式会社加藤洋行/ 輸入
キャンデリラ・ワックス		
ホホバ油	脱臭品, 蒸留品, 凝固点11℃, 粘度37cP, 黄～無色透明油状	香栄興業株式会社/ 製造
水添ホホバ油	微粉末, 顆粒, 硬化ホホバ油, 融点70℃	
ライスワックス	米ぬかよりの天然品	高級アルコール工業株式会社/製造
ライスワックスSS	米ぬかより分離・精製, 融点80℃	ボーソー油脂株式会社/製造
R-WAX	KG-B, KG-N, A, ライスワックス, 融点70～82℃	小倉合成工業株式会社/製造
ライスワックス	No.1, L-301-J, F-1	株式会社野田ワックス/製造
木 蠟	精製白蠟, モクロウ・100, 脱臭精製品	
Generol 122	大豆より精製されたステロール, 融点135℃	ヘンケル白木株式会社/輸入

てもよい。

本発明のトナーに用いる着色剤としては、公知のものがすべて使用でき、例えば、カーボンブラック、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンブルーなどがある。

また本発明のトナーに用いる磁性体粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、マグヘマタイト、フェライトなどの化合物がある。酸化鉄系磁性体を着色剤として用いる時には、トナー中に10～80重量%含有させるのが良い。

また本発明のトナーに用いられる荷電制御剤としては、金属錯体系染料、ニグロシン系染料等を挙げることができる。

本発明のトナーに含有される定着性向上剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルおよび部分酸化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪酸フロロカーボンな

(2)モンタン系エステルワックス(ヘキスト社)

エステルワックス $\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n- \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$ R: C ₂₄ ～C ₃₂ 分子量: 約800	ワックス名	融点(°C)	
	E	79～85	淡黄
	X22	78～86	褐
	F	77～83	淡黄
	KP	81～87	褐
	KP301	81～87	暗褐
	KPS	80～85	黄
	KSL	80～85	黄
	KSS	82～88	黄
	KFO	83～89	黄
	U	82～88	黄
	VP	85～92	淡黄
	CSnew		
	KST	55～62	淡黄

前記ワックスはトナーに対し、0.5～25wt%、好ましくは1～10wt%添加される。

本発明のトナーには、他の樹脂、例えば線状ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ、スチレン-アクリル系共重合体等の樹脂を含有してもよいが、その割合は樹脂の30重量%以下の範囲とされることが好ましい。

本発明においては、トナー粒子中に例えば着色剤、荷電制御剤、定着性向上剤、磁性体粒子、その他の特性改良剤等のトナー成分が分散含有され

どを用いることができる。このような定着性向上剤を用いることにより離型性が向上し熱ローラ定着器での紙づまりの発生を防止できる。

本発明のトナーの好適な製造方法の一例を挙げると、まず、結着樹脂の材料樹脂若しくはこれに必要に応じて着色剤等のトナー成分を添加したものを例えばエクストルーダにより熔融混練し、冷却後ジェットミル等により微粉砕し、これを分級して、望ましい粒径のトナーを得る。

さらに本発明のトナーは鉄粉、フェライト粉及び樹脂にて前記粒子を表面処理した粒子などをキャリア粒子と混合して用いられ摩擦帯電安定化のために好ましい。特に、樹脂で表面処理した粒子をキャリア粒子として用いると現像剤の耐久性、環境変化に対する摩擦帯電安定化に有効である。

本発明のトナーには、流動性を一層向上せしめ現像性、転写性を向上する無機微粒子を混合して用いることが好ましい。

この無機微粒子の一次粒子径は、5μm～2μmであることが好ましく、特に5μm～500μmであ

ることが好ましい。

また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、珪砂、クレー、雲母、珪灰石、珪藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化珪素などを挙げることができる。特にシリカの微粉末が好ましい。シリカの微粉末の具体例としては、種々の市販品があるが、特に微粒子の表面に親水性基を有するものが好ましく、例えば「アエロジルR-972」、「アエロジルR-974」、「アエロジルR-805」、「アエロジルR-812」(以上、アエロジル社製)、「タラノックス500」(タルコ社製)などを好ましく用いること

(エステル化触媒)

0.8g

以上の物質を、温度計、ステンレススチール製攪拌機、ガラス製窒素ガス導入管、および流下式コンデンサを備えた容量1ℓの丸底フラスコ内に入れ、このフラスコをマントルヒータにセットし、窒素ガス導入管より窒素ガスを導入してフラスコ内を不活性雰囲気にした状態で温度230℃に昇温させ、攪拌下において反応を行った。反応により生成する水が流出しなくなった時点で酸価を測定すると1.5であった。

さらに、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸の無水物139gを加えて約8時間にわたって反応させ、酸価が17になった時点で反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体であり、この樹脂の軟化点を「フローテストCFT-500」(島津製作所製)により測定したところ、125℃であった。

(2) バインダB

・ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス

(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン 482g

以下余白

ができる。

本発明のトナーを定着する方法としては、熱ローラ定着方式が好ましく、定着ローラの上ローラが非素系樹脂を被覆したものであり、かつ下ローラがシリコンゴムもしくはシリコンゴム上に非素系樹脂を被覆した比較的軟質なものであることが定着性、耐オフセット性、紙づまりの防止、ローラの耐久性の点で好ましい。

(合成例及び実施例)

次に本発明樹脂の代表的なものについての合成例及び本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

：合成例：

(1) バインダA

・ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス

(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン 443g

・ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス

(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン 176g

・テレフタル酸

120g

・オルソチタン酸ジイソプロピル

・ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス

(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン 126g

・1,6-ヘキサジオール

24g

・フマル酸

174g

・オルソチタン酸ジイソプロピル

(エステル化触媒)

0.8g

以上の物質を、バインダAの製造と同様にして反応させ、さらに、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸の無水物77gを加えて約8時間にわたって反応させ、酸価が22になった時点で反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体であり、この樹脂の軟化点を「フローテストCFT-500」(島津製作所製)により測定したところ、125℃であった。

実施例1～4及び比較例(1)、(2)

(トナーの製造)

下記表-1に掲げた組合せに拠り、前記合成例のバインダ樹脂100重量部と、カーボンブラック「モーガルL」(キャボット社製)10重量部とポリプロピレン(ビスコール660P:三洋化成工業社製)

3重量部と本発明に係る硫黄系酸化防止剤1重量部及びワックス3重量部とを混合した後、二本ローラにより100～130℃で十分に熔融混練し、その後冷却し、ハンマミルにより粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎し、次いで分級して、粒径が3～30 μ mの範囲内にあり平均粒径が10.0 μ mである試料トナーを得た。尚比較トナーには硫黄系酸化防止剤の添加はない。

(現像剤の調製)

試料トナーの各々4重量部とキャリア(球形フェライト粒子「F-150」日本鉄粉社製)96重量部とを混合することにより現像剤を調製した。

実施例1～4で得られた現像剤をそれぞれ「現像剤1」～「現像剤4」とし、比較例(1)及び(2)で得られた現像剤を「比較現像剤(1)及び(2)」とする。

以下余白

表-1

	バインダ	ワックス	酸化防止剤
実施例1	A	カルナバワックス	例示S3
" 2	A	"	" S4
" 3	B	エステルワックスE	" S7
" 4	B	キャンデリラワックス	" S6
比較例(1)	A	カルナバワックス	—
" (2)	B	エステルワックスE	—

(実写テスト)

30℃80%RHの環境条件下において、セレン感光体、磁気ブラシ現像器、表層がテフロン(デュボン社製ポリテトラフルオロエチレン)により形成された定着上ローラおよび裏層がシリコンゴム「KE-1300RTV」(信越化学工業社製)により形成された、バックアップ下ローラよりなる熱ローラ定着器とクリーニング器とを備えてなる電子写真複写機「U-Bix-5000」(コニカ(株)製)により前記現像剤を用いて温度33℃、相対湿度80%に於て10万回にわたり連続して複写画像を形成する実写テストを行ない下記の項目についてそれぞれを評価した。結果を後記の表-2に示す。

表-2

	かぶり	ベタ黒均一性	トナー飛散	裏面汚れ	定着ローラ汚
現像剤1	(～10) ○	○	なし	なし	(10～) ○
" 2	"	○	"	"	"
" 3	"	○	"	"	"
" 4	"	○	"	"	"
比較現像剤(1)	(4～) ×	×	(6～)発生	(7～)発生	(～10) ×
" (2)	"	×	"	"	"

() 中の数値は万単位繰返し回数

(特性測定)

(1) かぶり

「サクラデシトメータ」(コニカ(株)社製)を用いて、原稿濃度が0.0の白地部分の複写画像に対する相対濃度を測定して判定した。なお白地反射濃度を0.0とした。評価は、相対濃度が0.01未満の場合を「○」とし、0.01以上で0.03未満の場合を「△」とし、0.03以上の場合を「×」とした。

(2) ベタ黒均一性

顕点解析装置「さくらエリアアダック-100」コニカ(株)を用いて、原稿の黒地部分に対応する複写

画像部分に於る白地面積率を測定して判定した。

白地面積率が5%未満の場合を「○」、5%以上10%未満の場合を「△」、10%以上の場合を「×」とした。

(3) トナー飛散

複写機内および複写画像を目視により観察し、磁性トナー飛散がほとんど認められず良好である場合を「○」とし、トナー飛散が若干認められるが実用レベルにある場合を「△」とし、トナー飛散が多く認められ実用的には問題のある場合を「×」とした。

(4) 裏面汚れ

定着後のコピーペーパーの裏面を目視にて観察し、汚れが著しいものを「×」、若干認められるものを「△」、全く認められないものを「○」とした。

(5) 定着ローラ汚

定着器を構成する熱ローラを目視により観察して判定した。評価は、熱ローラ汚れが多く発生していて実用的には問題のある場合を「×」、熱ローラ汚れが若干認められるが実用レベルである場合

を「△」、熱ローラ汚れがほとんど認められない場合を「○」とした。

なお、本発明における融点は、通常の融点測定装置により測定される。

また本発明における軟化点(T_{sp})は、フローテスト「CFT-500」(島津製作所製)を用い、測定条件を、荷重 $20kg/cm^2$ 、ノズルの直径 $1mm$ 、ノズルの長さ $1mm$ 、予備加熱 $40^\circ C$ で10分間、昇温速度 $6^\circ C/min$ とし、サンプル量 $1cm^3$ (真性比重 $\times 1cm^3$ で表される重量)を測定記録したときに得られる、フローテストのプランジャ降下量—温度曲線(軟化流動曲線)におけるS字曲線の高さを h としたとき、 $h/2$ のときの温度である。

本発明における酸価とは、試料 $1g$ 中に含まれる酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数で表したものをいう。

出願人 コニカ株式会社